



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09087343 A**(43) Date of publication of application: **31 . 03 . 97**

(51) Int. Cl.

C08F297/08(21) Application number: **07239925**(71) Applicant: **RES DEV CORP OF JAPAN**(22) Date of filing: **19 . 09 . 95**(72) Inventor: **TERANO MINORU**(54) **OLEFIN BLOCK COPOLYMER, POLYOLEFIN MATERIAL, AND PREPARATION OF THE SAME**

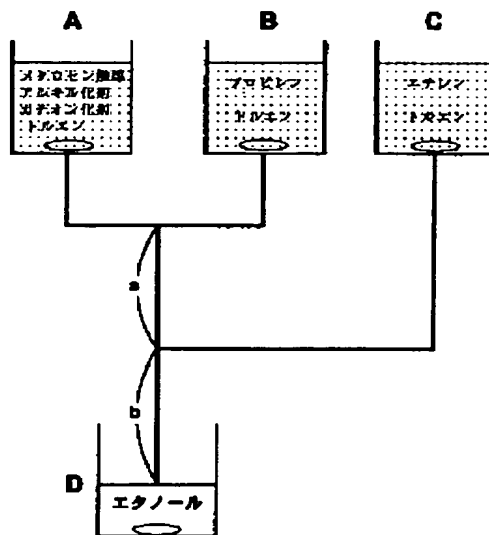
noncrystalline polyolefin.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefin block copolymer excellent in impact resistance, etc., by synthesizing polypropylene or polyethylene in the presence of a catalyst and then forming poly(ethylene-co-propylene) at the terminals of it.

SOLUTION: An effluent from a container A contg. a metallocene catalyst, an alkylating agent, a cationizing agent and toluene is combined with an effluent from a container B contg. propylene and toluene to synthesize polypropylene at a first stage. A stream coming out of this polymn. zone (a) is combined with a toluene soln. of ethylene from a container C in a polymn. zone (b) to chemically bond poly(propylene-co-ethylene) to the terminals of polypropylene. The resultant stream is then fed into a container D contg. ethanol to deactivate the catalyst to obtain polypropylene-b-poly(ethylene-co-propylene). The resulting olefin block copolymer is useful as a compatibilizer for a crystalline polyolefin and a



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87343

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F 297/08

識別記号

MRH

庁内整理番号

F I

C 0 8 F 297/08

技術表示箇所

MRH

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全4頁)

(21) 出願番号

特願平7-239925

(22) 出願日

平成7年(1995)9月19日

(71) 出願人 390014535

新技術事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 寺野 稔

石川県能美郡辰口町旭台15

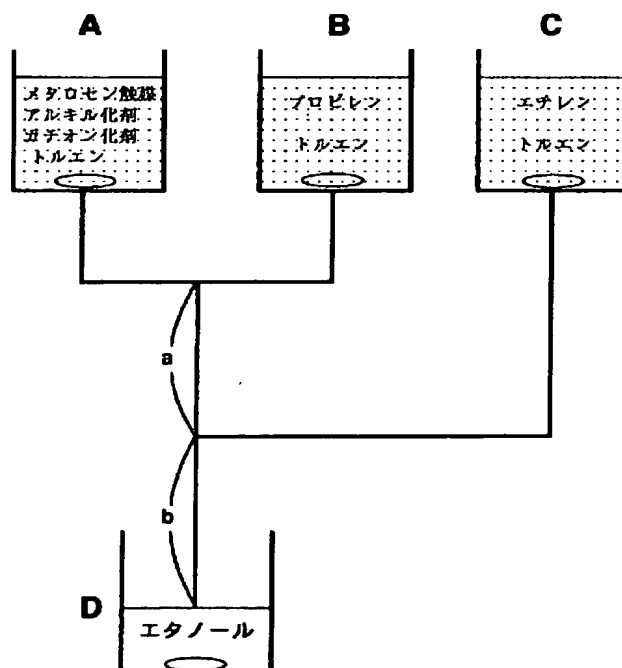
(74) 代理人 弁理士 田中 宏

(54) 【発明の名称】 オレフィン系ブロックコポリマー、ポリオレフィン材料及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合した新規なオレフィン系ブロックポリマー、及び該ポリマーを含有する材料を提供することを目的とする。

【構成】 触媒の存在下ポリプロピレン又はポリエチレンを合成したのち、該ポリプロピレン又はポリエチレンの末端にポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を生成せしめた、ポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合しているオレフィン系ブロックコポリマー及び該ポリマーを含有する材料である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合しているオレフィン系ブロックコポリマー。

【請求項2】 ポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合したブロックコポリマーがポリプロピレン、ポリエチレン及びポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）の何れかあるいはこれらの混合物中に混在していることを特徴とするポリオレフィン系材料。

【請求項3】 触媒の存在下ポリプロピレン又はポリエチレンを合成したのち、該ポリプロピレン又はポリエチレンの末端にポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を生成せしめることを特徴とするオレフィン系ブロックコポリマーの製造方法。

【請求項4】 チグラ触媒の存在下、請求項3項記載のオレフィン系ブロックコポリマーの製造方法。

【請求項5】 メタロセン触媒の存在下、請求項3記載のオレフィン系ブロックコポリマーの製造方法。

【請求項6】 触媒の存在下ポリプロピレンまたはポリエチレンを合成し、次にポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を合成するという操作をくり返し行うことを特徴とするポリオレフィン系材料の製造方法。

【請求項7】 触媒の存在下ポリプロピレンまたはポリエチレンを合成したのち、該ポリマーの末端にポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を生成せしめ、続いてポリプロピレン及び／又はポリエチレン及び／又はポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を合成することを特徴とするポリオレフィン系材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なポリプロピレンまたはポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とのブロックコポリマー、該ポリマーを含有するポリオレフィン系材料、及びこれら製造方法に関する。更に詳しくは耐衝撃性に優れる外、結晶性ポリオレフィンと非晶性ポリオレフィンとの相溶化剤として有用なポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とのブロックコポリマー及びその製造方法に関する。更にポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが繰返されたポリマー及びポリプロピレン、又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とのブロックコポリマーがポリプロピレン、ポリエチレン又はポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）の何れかあるいはこれらの混合物中に混在したポリオレフィン系材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリプロピレンやポリエチレンのようなポリオレフィンは、各種物性（機械的強度、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性等）及び加工性にすぐれ、且つ安価

であるため、大量に生産・消費されている。しかし、例えばポリプロピレンの場合、比較的高い剛性を有しているが、衝撃強度の点において劣り、この点を改良する目的で衝撃強度に優れている非晶性のポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）をブレンドすることによってその特性を改善することが行われている。従来のブロックタイプコポリマーではポリプロピレンよりなるマトリックスとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）よりなるドメインとが相分離しており、衝撃時にマトリックス／ドメイン間での剥離を起こすことによる白化や、その後の物性低下などの問題の改善が望まれていた。本発明による化学的にポリプロピレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが結合したブロックコポリマーではこれらの諸問題が改善され、更に優れた特性を有する材料を提供することができる。

【0003】 従来よりポリプロピレンの1グレードとしてポリプロピレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とのいわゆるブロックタイプコポリマーは知られている。しかし、ブロックタイプコポリマーの製造方法としては、先ず第1の重合槽でポリプロピレンを30分～数時間かけて合成し、しかる後、第2の重合槽でやはり30分～数時間かけてポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を合成するという2段階重合法を用いて製造されたものである。ポリマー鎖1本当りの生成時間を考えるとこの方法で得られる所謂ブロックタイプコポリマーはポリプロピレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合しておらず、ミクロブレンドされた状態で存在しているため、高分子化学で定義されているような真のブロックコポリマーではなく、従って、必ずしも目的とする特性が十分に得られるとは限らなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は真のブロックコポリマー即ちポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合されている従来にはない新規な真のブロックコポリマーを得るべく種々検討した結果、遷移金属触媒を用いたオレフィン重合反応が1ポリマー鎖当たり通常1秒以下で終了することに着目し、特殊な装置を用いて短時間重合することによって真のブロックコポリマーが得られるとの知見を得、本発明を完成したもので、本発明の目的は真のブロックコポリマー、及び真のブロックコポリマーをポリオレフィンに混在させたポリオレフィン系材料及びこれら製造方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の要旨は、ポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合しているオレフィン系ブロックコポリマー、及び、ポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合したブロックコポリマーがポリプロピレン、ポリエ

チレン及びポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）の何れか、あるいはこれらの混合物中に混在していることを特徴とするポリオレフィン系材料及びその製造方法である。

【0006】本願発明について詳細に説明する。本発明のポリプロピレン又はポリエチレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とのブロックコポリマーは耐衝撃性に優れる外、結晶性ポリオレフィンと非晶性ポリオレフィンとの相溶化剤として有用な特性を示す。ポリプロピレンの場合は結晶性のアイソタクチック度の高いものが好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。また、本発明によるブロックコポリマーを合成する際、重合方法及び条件を制御することによりポリプロピレン又はポリエチレン乃至ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を共存させることも可能である。

【0007】この重合体の製造方法において、例えば塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持した触媒とトリエチルアルミニウムのような助触媒、或いは、ハフニウムやジルコニウムなどのメタロセン化合物とメチルアルミノキサンないしホウ素化合物などを組合せて用いる。先ず細管内で0.01～10秒でポリプロピレン又はポリエチレンを合成し、続いて同程度の時間で連続的にポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を合成する。この際、それぞれの時間を変化させることによってブロック鎖長を変化させることができる。また、この工程を2度以上繰り返して行うことも可能であり、更には繰り返す際の重合時間をより長時間（1分～2時間程度）とすることも可能である。

【0008】触媒としては前記塩化マグネシウムに四塩化チタンを担持したタイプのもの以外にも各種高活性触媒や、三塩化チタン触媒又はメタロセン触媒など色々なタイプのものが用いられる。またこれ等の触媒をあらかじめアルキルアルミニウムのような助触媒やメチルアルミノキサンのような活性化剤、ホウ素化合物のようなカチオン化剤などで処理したり、芳香族エステルやケイ素化合物などいわゆる電子供与性化合物などを共存せたりすることも可能である。本発明で用いられる助触媒としては各種アルキルアルミニウムが使用できるが、例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのようなトリアルキルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライドなどのようなアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハライド、ジイソブチルアルミニウムハライドなどのようなアルキルアルミニウムハライドなどが挙げられる。重合温度は特に制限するものではないが、通常0℃ないし200℃の温度範囲で行われる。反応の際用いられる溶媒については特に限定されるものではないが、通常トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン等が用いられる。

【0009】本発明の重合方法例を図面をもって説明す

る。図1はメタロセン触媒を用いて、ポリプロピレンとポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）とが化学的に結合しているオレフィン系ブロックコポリマーの重合方法の説明図である。容器Aにメタロセン触媒、アルキル化剤、カチオン化剤をトルエン中に分散させ、容器Bにはトルエン中にプロピレンを溶解させて入れ、更に、容器Cにはエチレンを溶解させたトルエンを入れる。各容器下部に取り付けたテフロン管を通じて流出させる。第1段階において容器Aの流出液と容器Bとの流出液とを合流させてポリプロピレンを合成する。その重合領域をaで示す。重合領域aを出た流れの中にはポリプロピレンと未反応プロピレンと触媒が存在し、これに容器Cよりエチレンのトルエン溶液が合流し重合領域bでポリプロピレンの末端にポリ（プロピレン-*c o*-エチレン）が化学的に結合する。続いてエタノールが収容されている容器Dに導入され、触媒は失活して反応は停止し、ポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）が得られる。その後、洗浄、減圧乾燥によって目的とするブロックコポリマーを得る。ここで重合領域a、及び重合領域bの長さや容器A、容器B及び容器Cに存在するプロピレン及びエチレンの量を変化させることによって生成ポリマーの組成を制御することができる。

【0010】図2は、図1と同様に容器Aには触媒のトルエンスラリー、容器Bには助触媒のトルエン溶液を入れ、それぞれにプロピレンを溶解させる。更に、容器Cにはエチレンを溶解させたトルエンを入れる。図1の場合と同様にポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を得た後、容器Dにはプロピレン、エチレンまたはプロピレン、エチレンの混合ガスを単独で、ないしは必要に応じて順次導入して重合し、その結果、これらのモノマーが重合してポリプロピレン、ポリエチレン及び／又はポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）中に先に重合したポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）が混在したポリオレフィン系材料を得ることができる。

【0011】

【実施例及び比較例】次に実施例をもって本発明を具体的に説明する。

実施例1

図1の装置を用いてポリプロピレン-*b*-ポリ（エチレン-*c o*-プロピレン）を製造する。容器Aにはメタロセン触媒としてジメチルシリレンビス（2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド0.26gとトリイソブチルアルミニウム18mmol及びカチオン化剤としてN, N-ジメチルアニリニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.66mmolからなるオレフィン用重合触媒を含むトルエン溶液100mlを装入し、30℃で2分間攪拌下に放置した。容器Bにはプロピレン、容器Cにはエチレンをそれぞれトルエン100ml中に8kgf/cm²Gの

5

圧力で溶解させ、後に重合領域a、bそれぞれ0.5秒、30℃でプロピレンの重合及び、エチレンとプロピレンの重合を行い、1.33gのポリマーを得た。

【0012】実施例2

図2の装置を用いてポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*-プロピレン)を含有するポリオレフィン系材料を製造する。容器A中に触媒1gを含むトルエン溶液100mlを装入し、これにプロピレンが0.68mol/lとなるように添加した。使用した触媒は次の方法によって調製した。即ち、塩化マグネシウムと安息香酸エチルを振動ミルで30時間共粉碎し、四塩化チタンで90℃、2時間湿式処理した後、ヘプタンで洗浄し、最終的にトルエンで置換した。容器Bにはトリエチルアルミニウム14mmol、外部ドナーとしてシクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.7mmolを含むトルエン溶液に前記と同じくプロピレン0.68mol/lとなるように添加した。容器C内にはエチレン0.21mol/lとなるようにトルエン100ml中に溶解させた。30℃の温度でまず第一段階として重合領域aにおいて0.1秒間でポリプロピレン、重合領域bにおいて該ポリプロピレンに結合したポリ(エチレン-*c*-プロピレン)の合成を0.1秒間行い、その後、容*

6

*器Dにおいて、まず初めにポリプロピレンを10分間、次いで、ポリ(エチレン-*c*-プロピレン)を15分間それぞれ80℃において合成することでポリプロピレン-*b*-ポリ(エチレン-*c*-プロピレン)を0.37g含有するポリオレフィン系材料42.6gを得た。

【0013】

【発明の効果】以上述べたように、本願発明は従来の重合方法や重合技術では合成することが不可能であったポリオレフィン系ブロックコポリマーの合成に成功した。これは従来の所謂ブロックタイプコポリマーとは異なり、ポリプロピレン又はポリエチレンとポリ(エチレン-*c*-プロピレン)とが化学的に結合することによって従来の所謂ブロックタイプコポリマーとは異なった特性を有し、新しいプラスチックとして、また結晶性ポリオレフィンと非晶性ポリオレフィンとの相溶化剤として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

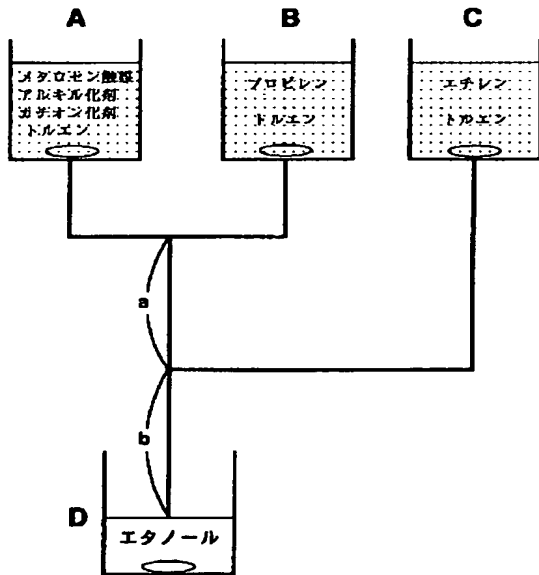
【図1】 本発明の重合方法の一例の説明図。

【図2】 本発明のポリオレフィン系材料の製造方法の説明図。

【符号の説明】

A、B、C、D 容器 a、b、 重合領域

【図1】



【図2】

